

УДК 543.272

КОНТРОЛЬ КИСЛОРОДА И АЗОТА НА АНАЛИЗАТОРАХ “МЕТАВАК-АК” И “МЕТАВАК-К”

П. К. Спицын, А. Н. Рылов, О. В. Михеева
ОАО “Уралредмет”,
624080, Верхняя Пышма Свердловской обл., Петрова, 59
urmet@vpcit.ru

Поступила в редакцию 11 октября 2002 г.

В статье приведена информация по запуску и внедрению в работу ЦЗЛ аналитических комплексов “МЕТАВАК-АК” и “МЕТАВАК-К” и их использованию для определения кислорода и азота в материалах ОАО “Уралредмет”

Спицын Павел Капитонович – заместитель начальника ЦЗЛ, доктор химических наук.

Область научных интересов: внедрение инструментальных методов анализа и их использование для проведения научных исследований и контроля качества продукции.

Автор 172 научных трудов и более 20 авторских свидетельств и патентов РФ.

Рылов Александр Николаевич – начальник производственно-технического отдела.

Область научных интересов: металлургические способы получения чистых тугоплавких металлов и их соединений.

Автор 7 печатных работ и 18 изобретений и патентов РФ.

Михеева Ольга Владимировна – инженер ЦЗЛ по анализу газов в металлах.

До 1998 года определение кислорода в металлах, сплавах и лигатурах на ОАО “Уралредмет” проводили нейтронно - активационным методом на установке НГ-150 и методом вакуум-плавления на установках С-911А, С-911М и С-1404 института ГИРЕДМЕТ. Ввиду полного физического износа указанные установки были демонтированы и выведены из производства аналитических работ. Перед предприятием встала острая необходимость во внедрении современной аналитической аппаратуры для эффективного и надежного определения газообразующих примесей в выпускаемой продукции.

Из современных методов определения кислорода и азота следует указать на метод восстановительного плавления в потоке инертного газа [1, 2]. Наиболее широкое применение нашли приборы фирмы LECO. Стоимость приборов последних модификаций достаточно высока и не каждое предприятие может их приобрести.

Из отечественных разработок следует отметить приборы серии “МЕТАВАК”, выпускаемые ООО НПО “МЕТА*ВАК” г. Ижевск, для определения кислорода – “МЕТАВАК-К”, азота – “МЕТАВАК-А”, водорода – “МЕТАВАК-В”, азота и кислорода – “МЕТАВАК-АК”, азота и водорода – “МЕТАВАК-АВ”. В последнее время выпускаются приборы “МЕТАВАК-S”, “МЕТАВАК-С” и “МЕТАВАК-CS” для определения углерода и серы. Все анализаторы серии “МЕТАВАК” имеют сертификаты Госстандарта России, зарегистрированы в Государ-

ственном реестре средств измерений и допущены к применению в Российской Федерации. Принципы методов идентификации указанных элементов на приборах серии "МЕТАВАК" аналогичны тем, которые используются в приборах фирмы LECO, однако стоимость их существенно ниже импортных.

В соответствии с договором НПО "МЕТА*ВАК" поставило приборы, позволяющие проводить последовательное определение кислорода и азота - "МЕТАВАК-АК" и кислорода - "МЕТАВАК-К". Плавление пробы проводится в графитовом тигле в печи импульсного нагрева. Газ носитель - гелий. В качестве детектора на кислород используется ИК-детектор "ГИАМ-15", для азота - катарометр. Управление приборами и слежение за процессом анализа осуществляет IBM совместимый компьютер.

Приборы внедрены в работу в январе 2000 г. Опыт нашей работы позволяет сделать некоторые выводы о приборах. Положительной особенностью указанных приборов является их "прозрачность" для пользователя. Что мы под этим подразумеваем? В первую очередь возможность оперативно вмешаться в любое звено программ и добиться оптимальных режимов анализа различных по природе материалов. Важным для специалиста является "алгоритм программы работы печи импульсного нагрева" при анализе конкретных проб. Он создается экспериментально, исходя из аналитической задачи. Критерием создания такого алгоритма, близкого к оптимальному, является вид выходного сигнала оксида, автоматически фиксируемый на экране монитора в процессе плавки пробы. Если вид этого сигнала, характеризуемый временем начала выхода (T_1), максимумом выхода (T_2) и окончанием выхода (T_3) приближается к "идеальной" ("Гауссовой") форме, можно считать, что параметры работы печи оптимизированы для выполнения анализа проб определенного состава. Если на кривой имеются изгибы на восходящей или нисходящей ветви, следует дальнейшая работа по оптимизации "алгоритма программы работы печи". Нам удалось достаточно быстро адаптировать приборы для решения производственных задач, а именно для определения в первую очередь кислорода в ванадии электроннолучевого переплава и ванадии электролитическом, лигатурах на основе V, Mo, Nb; металлическом иттрии, диспрозии, самарии и скандии.

Как известно, процессы плавления различных металлов неравноценны друг другу. Наиболее простыми объектами анализа являются спла-

вы на основе железа, меди, никеля, которые можно анализировать по достаточно простым "алгоритмам работы печи" и без привлечения таких известных приемов, как введение различных присадок (плавней) в качестве ванны. При анализе ванадия металлического, лигатур на основе тугоплавких элементов и редкоземельных металлов необходимо было разработать индивидуальные "алгоритмы программ работы печи" с учетом времени "обезгаживания" тигля, времени открытия магнитного клапана и промывки газовой системы совместно с ячейкой детектора до сброса пробы в тигель с плавнем. Установить время автоматического сброса пробы в тигель и время фиксации выходного сигнала оксида углерода от ИК-детектора (кинетическая кривая, характеризующая экстракцию кислорода из анализируемой пробы). На начальных этапах работы с анализатором мы заметили, что наиболее воспроизводимые результаты получаются тогда, когда перед запуском "программы работы печи" показания ИК-детектора доводились до "некой" постоянной величины путем продувки газовой системы, включая детектор, гелием в "ручном" режиме. Такую возможность прибор позволяет выполнить, эта операция оказалась весьма эффективной, поскольку за короткий промежуток времени (22 - 25 секунд) удавалось "промыть" всю газовую систему от атмосферного воздуха. В дальнейшем величина 25 секунд была введена во все разработанные нами программы работы печи и выполняется в автоматическом режиме при запуске анализа пробы материала. Ещё раз подчеркнём, что на начальных стадиях мы вынуждены были заниматься разработкой индивидуальных "алгоритмов работы печи" для всех анализируемых нами объектов. В дальнейшем, в результате сопоставления "алгоритмов работы печи", нам удалось часть из них объединить в единые для ряда объектов, а именно были созданы отдельные программы для анализа ванадия электронно-лучевого переплава и ванадия электролитического, программа для анализа лигатур. При разработке "алгоритмов работы печи", для анализа редкоземельных металлов (Sm, Dy, Sc) и иттрия металлического пришлось создать программу для анализа Dy, Sc, Y и отдельно для Sm. Это находится в полном согласии с высказываниями авторов статьи [2], которые по характеру анализа РЗЭ разделили их на три группы (по температуре плавления, прочности связей с кислородом и давлению пара металлов). Алгоритмы программ для анализа РЗЭ приведены в табл. 1 и 2, а в табл. 3 для анализа ванадия и лигатур.

Таблица 1

Алгоритм программы работы печи импульсного нагрева при анализе металлов Y, Dy, Sc

τ, с	T, °C	Процесс
0 : 25	Комнатная в день работы прибора	Автоматическая продувка гелием всех коммуникаций прибора
0	210	0 + 23 с – дегазация тигля с плавнем, сброс газообразных продуктов в атмосферу воздуха. *23 с – открытие магнитного клапана, подключение тракта газовой системы детектора к тракту газовой системы печи, проход газовых потоков с гелием через печь и детектор без фиксации показаний на детекторе. **48 с – автоматический сброс пробы из загрузочного устройства в тигель с расплавленным плавнем, выделение кислорода из образца, взаимодействие его с графитом тигля, выделение оксида углерода в газовую фазу и фиксирование детектором аналитического сигнала.
5	2000	
10	2300	
15	2300	
20	2000	
23*	2100	
25	2200	
30	2300	
40	2500	
48**	2640	
50	2680	
60	2800	
70	2800	
80	2200	
90	1500	
100	380	
110	200	

Таблица 2

Алгоритм программы работы печи импульсного нагрева при анализе самария металлического

τ, с	T, °C	Процесс
0 : 25	Комнатная в день работы прибора	Автоматическая продувка гелием всех коммуникаций прибора
0	210	0 + 29 с – дегазация тигля с плавнем, сброс газообразных продуктов в атмосферу воздуха. *29 с – открытие магнитного клапана, подключение тракта газовой системы детектора к тракту газовой системы печи, проход газовых потоков с гелием через печь и детектор без фиксации показаний на детекторе. **44 с – автоматический сброс пробы из загрузочного устройства в тигель с расплавленным плавнем, выделение кислорода из образца, взаимодействие его с графитом тигля, выделение оксида углерода в газовую фазу и фиксирование детектором аналитического сигнала.
5	1000	
10	2450	
25	2500	
29*	1800	
35	1830	
40	1840	
44**	1850	
50	1860	
60	1880	
68	1890	
70	1650	
80	200	

Таблица 3

Алгоритм программы работы печи импульсного нагрева при анализе ванадия металлического и лигатур

τ, с	T, °C	Процесс
0 : 25	Комнатная в день работы прибора	Автоматическая продувка гелием всех коммуникаций прибора
1	2	3
0	210	0 + 18 с – дегазация тигля с плавнем, сброс газообразных продуктов в атмосферу воздуха. *18 с – открытие магнитного клапана, подключение тракта газовой системы детектора к тракту
1	1990	
2	2200	
15	2200	

Окончание табл.3

1	2	3
17	2100	тракту газовой системы печи, проход газовых потоков с гелием через печь и детектор без фиксации показаний на детекторе. **45 с – автоматический сброс пробы из загрузочного устройства в тигель с расплавленным плавнем, выделение кислорода из образца, взаимодействие его с графитом тигля, выделение оксида углерода в газовую фазу и фиксирование детектором аналитического сигнала.
18*	2060	
29	2180	
30	2200	
35	2250	
45**	2350	
50	2750	
60	2750	
70	2750	
80	2400	
90	1500	
100	500	
110	200	

При разработке методик анализа металлов и лигатур большое внимание уделили вопросу плавней и величине навески анализируемого материала. Как правило, в качестве плавней при анализе металлов, сплавов, лигатур используют Ni или Ni+Sn [2]. Поскольку пламень сбрасывают в тигель одновременно с пробой, к качеству пламени предъявляются повышенные требования по содержанию остаточного кислорода. Величину остаточного кислорода учитывают путём введения поправки на “холостой” опыт в результаты определения. В случае прибора “МЕТАВАК-АК” и “МЕТАВАК-К” процедура учёта “холостой” поправки существенно упрощена. Суть состоит в том, что пламень (Ni или Ni+Sn) помещается в графитовый тигель и проводится процесс “обезгаживания” тигля с плавнем со сбросом в атмосферу выделяющихся газообразных продуктов (в том числе кислородсодержащих). В соответствии с “алгоритмом работы печи” этот процесс происходит до открытия магнитного клапана и подсоединения гелия к газовой системе ИК - детектора. При открытии магнитного клапана гелий и продукты, выделяющиеся из пламени, проходят через ячейку ИК - детектора. Программа работы печи составлена таким образом, чтобы перед сбросом пробы в расплав пламени показания ИК - детектора регистрировали “некую” постоянную величину – так называемое “плато” (на зависимости “mV - время”). При достижении этого условия происходит автоматический сброс анализируемой пробы из загрузочного устройства в тигель с расплавленным и “обезгаженным” плавнем, без разгерметизации пространства печи. Загрузочное устройство постоянно продувается гелием. Таким образом, описанная процедура анализа на ана-

лизаторах “МЕТАВАК” позволяет довести величину “холостой” поправки до значений показаний по кислороду ниже пределов его определения данным методом, т. е. менее $5 \cdot 10^{-4}\%$. Исходя из описанного, мы были освобождены от сложной работы по поиску материалов пламени, “свободных” от кислорода. Как правило, этому условию отвечает никель вакуумной плавки, но даже в нём остаточное содержание кислорода требуется учитывать. Мы же в своей работе используем никель марок Н1, Н2 и олово гранулированное. Предварительно поверхность никеля очищается механически, затем травится в азотной кислоте, промывается дистиллированной водой и спиртом. Для работы используются кусочки с максимальными размерами до 6 миллиметров, масса кусочков 300 - 500 мг.

Ещё раз подчеркиваем, что кислород из материалов пламени извлекается в процессе “обезгаживания” тигля, газовая фаза с кислородсодержащими продуктами из тигля и пламени выбрасываются в атмосферу, и проба сбрасывается в расплав, “свободный от кислорода”.

Важным в процессе работы было установление оптимальной величины навески анализируемых материалов. К настоящему времени при анализе лигатур величина навески составляет примерно 40 – 70 мг, ванадия металлического - 60 – 110 мг, иттрия металлического - 25 – 50 мг; самария, диспрозия, скандия - 40 – 60 мг. Масса никеля примерно 300 – 600 мг, соотношение между никелем и оловом 10:1 – 8:1.

Для анализа материалов в виде порошка (например, ванадий электролитический) нами испытан и нашёл применение следующий приём: порошок помещается в разборную пресс-форму (все

части последней тщательно протираются ваткой, смоченной в этиловом спирте) и при давлении 50 кН прессуется таблетка толщиной примерно 2 мм. Затем она разламывается по диаметру на 4 примерно равные части и от каждой части боковыми резами "откусываются" кусочки с размерами не более 6х6х2 мм. Проводится их анализ и расчет среднего результата из четырех измерений. В случае ванадия электролитического этот прием оказался весьма удачным, поскольку материал неравномерен по размеру частиц, содержание кислорода в крупных и мелких частицах различное. При прессовании таблетки происходит частичное "усреднение" пробы, а прием взятия четырех навесок от четырех частей таблетки позволяет получить хорошо усредненный результат анализа.

Калибровка анализаторов по кислороду и азоту проводится с использованием государственных стандартных образцов типа: СГ-1, СГ-3, СГ-5, СГ-9, СГ-14, СГ-15, СГ-17, ОСО-48-4-20-89 (ванадий металлический с аттестованным содержанием кислорода – 0,0065%) и ГСО 3608-87 (сплав титана ВТ-16 с аттестованным содержанием кислорода – 0,097%). Поскольку стандартные образцы и анализируемая нами продукция существенно отличаются по химическому составу, а в случае ванадия – и по диапазону определения кислорода (реально в производственных пробах содержание кислорода от $1 \cdot 10^{-3}$ до $1 \cdot 10^{-1}$ % мас), и чтобы максимально снизить неточности в определении элементов, мы избрали следующий при-

ём. Сначала создали "алгоритм работы печи" при плавлении проб той или иной продукции на основе изучения кривых кинетики выделения газообразных продуктов анализируемых элементов (фиксируется на экране монитора в процессе плавления проб). По экспериментальным данным выбирали такие параметры работы печи, чтобы выход анализируемых элементов из пробы был оптимальным ("идеальная" форма кинетической кривой). После создания программы работы печи для анализа того или иного материала проводили калибровку анализатора с использованием имеющихся ГСО и ОСО. Ежедневно работоспособность анализатора и контроль точности проверяли путём плавки одного из стандартных образцов, близких по аттестованному содержанию кислорода или азота к уровню их содержания в анализируемых пробах.

С момента запуска анализаторов "МЕТАВАК-АК" и "МЕТАВАК-К" (январь, 2000 – апрель, 2002) проведен анализ 5715 проб ванадия электроннолучевого переплава и ванадия электролитического, 812 проб лигатур, 205 проб редкоземельных металлов. Достоверность полученной аналитической информации проверена анализом продукции предприятия с использованием приборов LECO, нейтронно-активационного анализатора и на фирме Заказчика материалов (табл. 4-8), а также во время проведения межлабораторного эксперимента по аттестации ГСО Р16^б и Р21^б.

Таблица 4
Результаты определения кислорода в ГСО и ОСО на аналитическом комплексе
"МЕТАВАК – К" (данные получены за период январь 2000 – июль 2002г.)

ГСО, ОСО и содержание кислорода	Определение на комплексе "МЕТАВАК"			S	S _p , % отн.
ОСО-48-4-20-89	0,0064	0,0048	0,0077	4,63 · 10 ⁻⁴	7,3
Установленное содержание кислорода 0,0065 % мас.	0,0057	0,0079	0,0059		
	0,0057	0,0057	0,0079		
	0,0059	0,0057	0,0057		
	0,0061	0,0076	0,0071		
	0,0066	0,0053	0,0058		
	0,0058	0,0066	0,0053		
	0,0064	0,0059	0,0061		
	0,0058	0,0066	0,0059		
	0,0071	0,0066	0,0059		
	X _{n=30} = 0,0063				
ГСО СГ – 17	0,0289	0,0287	4,2 · 10 ⁻⁴	1,5	
Установленное содержание кислорода 0,0287 % мас.	0,0283	0,0292			
	0,0286	0,0289			
	0,0278	0,0290			
	0,0284	0,0283			
	X _{n=10} = 0,0286				

Таблица 5

Результаты анализа кислорода в ванадии на приборах LECO, нейтронном генераторе "КА-4", "МЕТКВАК-АК"

Номер слитка	Определено O ₂ , % мас.		
	LECO	КА-4	МЕТАВАК-АК
014	0,040	0,042	0,047
269	0,058	0,064	0,066
359	-	0,046	0,046
367	-	0,076	0,071
401	0,018	0,022	0,023

Таблица 6

Результаты определения кислорода в ванадии электронно-лучевого переплава на комплексе "МЕТАВАК-АК" и данные, полученные на фирме "Заказчика"

Номер партии	Определено O ₂ , % мас.			
	На комплексе "МЕТАВАК-АК"			У Заказчика
37	0,047	0,045	0,049	0,049
38	0,043	0,040	0,041	0,041
39	0,041	0,041	0,041	0,041
41	0,041	0,063	0,061	0,041
44	0,040	0,039	0,042	0,039
45	0,055	0,039	0,054	0,036

Таблица 7

Результаты определения азота в ГСО на аналитическом комплексе "МЕТАВАК-АК" (данные получены за август 2001 г. – июль 2002 г.)

ГСО и содержание азота, % мас.	Определено N ₂ , % мас.		S	S _н , % отн.
ГСО 351 Установленное содержание азота 0,0130 % мас.	0,0138	0,0132	4,7·10 ⁻⁴	3,4
	0,0132	0,0138		
	0,0124	0,0133		
	0,0135	0,0142		
	0,0134	0,0133		
	0,0126	0,0136		
	0,0133	0,0133		
	0,0141	0,0134		
X _{n=16} = 0,0134				

* * * * *

Таблица 8

Результаты сопоставительного определения азота на комплексе "МЕТАВАК-АК" и методом Кьельдаля

Образец	Определено N ₂ , % мас, n=2	
	"МЕТАВАК-АК"	Метод Кьельдаля
Ванадий металлический	0,020	0,021
	0,013	0,012
	0,0033	<0,01
Лигатура V-Al	0,043	0,045
	0,057	0,057
	0,097	0,094
Лигатура Al-Zr-Mo-Si	0,0044	<0,01
	0,0060	<0,01
	0,0037	<0,01
Лигатура Al-Cr-Mo-Si	0,0095	0,010
	0,011	0,014
	0,0035	<0,01
Лигатура Al-Nb-Si	0,0042	<0,01
	0,0054	<0,01
	0,0037	<0,01

В настоящее время в стадии запуска находится анализатор "МЕТАВАК-CS" для определения углерода и серы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Вассерман А.М. Определение газов в металлах / А.М.Вассерман, Л.Л.Кунин, Ю.Н.Суворова. М.: Наука, 1976. 344 с.
2. Петров П.Н. Определение кислорода в редких металлах методом восстановительного плавления в потоке инертного газа / П.Н.Петров, Ю.А.Карпов, Ю.А.Быстров // Заводская лаборатория. 1996. №5. С.1-7.

DETERMINATION OF OXYGEN AND NITRIGEN WITH "METAVAK-AK" AND "METAVAK-K" ANALYZERS P.K.Spitsyn, A.N.Rylov, O.V.Mikheeva

The article presents information about starting up and putting into operation of "Metavak-AK" and "Metavak-K" analytical complexes and their usage to determine oxygen and nitrogen in materials of Uralredmet